

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 781 788

(21) N° d'enregistrement national : 98 09897

(51) Int Cl⁷ : C 03 C 3/118, C 03 B 37/04, F 16 L 59/00, G 10 K 11/
162

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.08.98.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : ISOVER SAINT GOBAIN Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.02.00 Bulletin 00/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : FURTAK HANS.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) COMPOSITION DE LAINE MINÉRALE.

(57) L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, et qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants:

SiO₂ 54-70%

Al₂O₃ 0-5%

R₂O (CaO + MgO) 4-15%

R₂O (Na₂O + K₂O) 12-22%

B₂O₃ 1-10%

F 0, 1-3%

Li₂O 0, 05-2%

Fe₂O₃ (fer total) 0-2%

P₂O₅ 0-3%

MnO, TiO₂ et autre (s) impureté (s) 0-2% chacun
et tel que le rapport (F + Li₂O) / (Na₂O + K₂O) soit compris entre 0, 01 5 et 0, 1 2.

FR 2 781 788 - A1

COMPOSITION DE LAINE MINERALE

La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de verre.

Usuellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "internes", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices. Ils sont en effet bien adaptés au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition relativement riche en oxydes alcalins, et de température de liquidus moins élevée et de viscosité à température de fibrage plus grande que la laine de roche ou de basalte. Ce type de procédé est notamment décrit dans les brevets EP-O 189 354 ou EP-O 519 797.

De nombreuses études ont été menées afin de mettre au point des compositions de verre aux propriétés améliorées, et/ou adaptées au mieux au procédé de fusion et/ou de fibrage choisi. Il est ainsi connu du brevet EP-O 135 449 des compositions de verre contenant systématiquement une teneur modérée en fluor, qui est apparu, entre autres, faciliter la fusion des matières vitrifiables dans des fours électriques.

Aux critères de qualité et de faisabilité industrielle et économique, s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

Il est par exemple connu du brevet EP-0 412 878 des compositions de verre contenant du P_2O_5 dont on ajuste notamment la teneur en fonction de celle d' Al_2O_3 pour obtenir une haute biodégradabilité.

L'invention a alors pour but d'améliorer la composition chimique des laines minérales, notamment du type verre, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable et/ou à concilier un caractère biodégradable avec une capacité améliorée à être fabriquées, notamment par centrifugation interne (sans exclure cependant d'autres modes de fibrage).

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO_2	54-70%, de préférence 62-68%
Al_2O_3	0-5%, de préférence 1,5-4%
RO (CaO et/ou MgO)	4-15%, de préférence 8-12%
R_2O (Na_2O et/ou K_2O)	12-22%, de préférence 14-18%
B_2O_3	1-10%, de préférence 2,5-7%
F	0,1-3%, de préférence 0,3-2%
Li_2O	0,05-2%, de préférence 0,1-1,5%
Fe_2O_3 (fer total)	0-2%, de préférence 0-1%
P_2O_5	0-3%
MnO , TiO_2 et autre(s) impureté(s)	0-2% chacun, et de préférence au plus 3% en tout

et tel que le rapport $(F + Li_2O)/(Na_2O + K_2O)$ soit compris entre 0,015 et 0,12.

(Dans toute la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral).

La sélection d'une telle composition a permis de cumuler différents avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

Ainsi, il s'agit bien d'une composition de laine minérale plutôt de type verre : son taux en oxydes alcalins (R_2O) essentiellement sous forme Na_2O et/ou K_2O est globalement supérieur à son taux en oxydes alcalino-terreux (RO), qui est essentiellement sous forme CaO et/ou MgO . Le taux en oxyde d'

fer (quantifié sous forme de Fe_2O_3 mais correspondant à la teneur totale en fer, par convention) est très modéré, voire nul, le taux d'oxyde de bore étant par contre relativement significatif.

La viscosité au fibrage d'une telle composition est appropriée pour une centrifugation interne.

Il s'est avéré que l'utilisation combinée de fluor et d'oxyde de lithium est avantageuse en permettant une fusion particulièrement stable et régulière des matières vitrifiables/premières quand on a recours à des fours électriques. On a également pu vérifier que ce type de composition minérale permettait de réguler de façon satisfaisante les critères de biodégradabilité, aussi bien évalués par des tests *in vitro* que vérifiés par des tests *in vivo*, ce qui pourrait être dû à cette adjonction de fluor et de lithium conjuguée à une teneur modérée en alumine.

La composition peut par ailleurs contenir optionnellement du P_2O_5 , mais de préférence, dans une teneur modérée, de l'ordre de 0,05 à 3%, notamment entre 0,1 et 1,5%, on peut ainsi obtenir un effet bénéfique sur la biodégradabilité de la composition, sans trop augmenter le coût des matières premières ni trop modifier (augmenter) sa température de liquidus.

La teneur en alumine Al_2O_3 de la composition, de 0 à 5%, de préférence non nulle, notamment comprise entre 1,5 et 4%, par exemple entre 1,5 et 3,0% et de préférence entre 1,8 et 2,5%: une telle teneur paraît pouvoir concilier le maintien d'une bonne durabilité de la laine minérale dans des conditions normales d'utilisation et une bonne biodégradabilité de celle-ci quand elle est au contact d'un milieu physiologique.

Pour obtenir l'effet bénéfique maximal lié à la combinaison du fluor et du lithium sans augmentation excessive des coûts de matières premières, il est préférable de prévoir que la somme des teneurs pondérales $\text{F} + \text{Li}_2\text{O}$ soit comprise entre 0,4 et 2%.

Le taux préférentiel en CaO de la composition selon l'invention est avantageusement choisi entre 4 et 11%, notamment entre 6 et 10%.

Parallèlement, le taux préférenciel en MgO est choisi entre 1 et 5%.

En fait, il est usuel de choisir une teneur en CaO plus importante qu'une teneur en MgO , à teneur en oxydes alcalino-terreux totale donnée, notamment

pour des raisons de coûts de matières premières. La teneur en MgO peut aussi être choisie très faible, voire proche de 0% (par exemple entre 0,1 et 1%).

Le taux préférentiel en Na₂O de la composition est d'au moins 11%, notamment entre 13 et 18%, alors que celui de K₂O est d'au moins 0,1%, 5 notamment entre 0,1 et 3%.

Comme dans le cas des teneurs en CaO et MgO des oxydes alcalino-terreux, on a dans le cas des oxydes alcalins usuellement une teneur nettement plus forte en Na₂O qu'en K₂O. Le K₂O à teneur en oxydes alcalins totale donnée peut ainsi être en une teneur très faible voire nulle. Cependant, il est possible dans le cadre de 10 l'invention de prévoir également un taux en K₂O significativement plus élevé (par exemple supérieur à 3 jusqu'à 5 ou 6%).

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, le fluor et les alcalins Li₂O, Na₂O et K₂O sont choisis en proportions telles que le rapport en poids (F + Li₂O)/(Na₂O + K₂O) soit compris entre 0,015 et 0,12 et de préférence entre 0,02 et 15 0,08.

Ce rapport détermine la plage de compositions optimale en termes de coût, de propriétés de corrosion de la composition verrière et des équipements, et des propriétés de fibrabilité et de biosolubilité du verre.

Quant au taux en oxyde(s) de fer (fer total), comme vu plus haut, il est 20 optionnel. On peut en avoir dans la composition en une faible teneur, ajoutée volontairement ou en tant qu'impureté. Sa présence dans la composition peut jouer favorablement sur la tenue au feu de la laine minérale obtenue.

L'oxyde de bore est un composé avantageux, jouant notamment un rôle d'agent fondant proche de celui rempli par les oxydes alcalins, et paraissant favorable 25 à la biodégradabilité de laine minérale. Sa présence tend en outre à améliorer les propriétés d'isolation thermique de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans sa composante radiative.

Selon une des caractéristiques de l'invention, la somme des composants suivants R₂O, B, F et Li₂O est telle que R₂O, B, F et Li₂O sont comprise entre 14 et 34 30 % en poids de la composition, notamment entre 17 et 28 % et de préférence entre 19 et 23 %. Cette plage permet d'obtenir une température de viscosité égale à log₃ (en poises) T_{log3} pour le fibrage de l'ordre de 1000 à 1100°C compatible avec les procédés de fibrage traditionnels.

La composition peut non seulement comporter un certain nombre d'autres composés minoritaires, généralement d'un pourcentage d'au plus 3% de la composition. Il peut s'agir par exemple de traces de TiO₂, de MnO ...

La température à laquelle les compositions ont une viscosité égale à log 2,5 (en poises) $T_{\log 2,5}$ est supérieure à la température de liquidus T_{liq} . La différence $T_{\log 2,5} - T_{liq}$ est de préférence d'au moins 100°C. Cette différence définit le "palier de travail" des compositions de l'invention, c'est-à-dire la gamme de températures dans laquelle on peut les fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement.

Comme mentionné plus haut, les laines minérales selon l'invention présentent un niveau de biosolubilité approprié, notamment mesuré par des tests *in vitro* impliquant un pH neutre et légèrement basique.

Les laines minérales selon l'invention présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution mesurée *in vitro* d'au moins 30, ou d'au moins 40 ou 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,4.

Cela a été confirmé par des tests *in vivo* et avantageusement les laines minérales selon l'invention présentent généralement des temps de demi-vie par test *in vivo* de biopersistance pulmonaire par inhalation d'au plus 10 jours pour des fibres de longueur supérieure à 20 µm (tests définis dans le protocole européen 69/97).

Les laines minérales de l'invention sont de préférence adaptées à un mode de fibrage par centrifugation interne, tout particulièrement à partir de matières vitrifiables mises en fusion par un procédé de fusion majoritairement électrique.

L'invention a également pour objet tous les produits comprenant au moins pour partie ces laines minérales, notamment des produits d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de deux exemples.

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou supérieure à 100%, il est à comprendre que la différence d'avec 100% correspond aux impuretés/composants minoritaires non analysés et/ou n'est dû qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine.

6

dans les méthod s d'analyse utilisées (Pour l'un des exempl s, a été ainsi quantifiée la teneur en une impureté, le MnO).

Le tableau indique également la vitesse de dissolution in vitro K(SiO₂) à pH 7,4, mesurée de façon connue pendant 14 jours en considérant la silice contenue dans la composition, vitesse exprimée en ng/cm².h.

D'autre part, le temps de demi-vie T_{1/2}(IH) exprimé en jours, par le test connu in vivo de biopersistance pulmonaire par inhalation sur des fibres est inférieur à 10 jours.

TABLEAU 1

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6
SiO ₂	64,6	65	65,5	66,5	65,5	66
Fe ₂ O ₃	0,1	0,21	0,11	0,01	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	3,7	2,15	2,05	2,2	2,1	2,1
CaO	7,9	8,1	7,55	7,95	8,0	7,5
MgO	3	2,7	2,8	2,9	2,75	2,7
Na ₂ O	14,4	15,6	15,3	14,4	14,75	14,85
K ₂ O	0,8	1,05	0,4	1,0	1,05	1,05
B ₂ O ₃	4,4	4,5	4,35	4,3	4,7	4,65
P ₂ O ₅	0,1	-	0,95	-	0,5	0,3
F	0,8	0,65	0,75	0,65	0,45	0,8
Li ₂ O	0,3	0,12	0,16	0,15	0,12	0,12
MnO	0,1	-	-	-	-	-
TOTAL	100,2	99,87	99,87	100,06	100,38	100,98
K _{SiO₂}	52	278	-	-	-	-
T _{log3} (°C)		1061	1067			
(F + Li ₂ O) / (Na ₂ O + K ₂ O)	0,072	0,046	0,057	0,052	0,036	0,058

Les compositions sont fibrées par centrifugation interne, de façon connue, notamment selon l'enseignement des brevets précités, avec fusion en four électrique.

Leurs paliers de travail, définis par la différence T_{log 2,5} - T_{liq} sont positifs.

8
REVENDICATIONS

1. Laine minérale susceptibl de s dissoudre dans un milieu physiologique, caractérisée en ce qu'elle c mprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

<chem>SiO2</chem>	54-70%, de préférence 62-68%
<chem>Al2O3</chem>	0-5%, de préférence 1,5-4%
<chem>RO</chem> (CaO et/ou MgO)	4-15%, de préférence 8-12%
<chem>R2O</chem> (Na ₂ O et/ou K ₂ O)	12-22%, de préférence 14-18%
<chem>B2O3</chem>	1-10%, de préférence 2,5-7%
F	0,1-3%, de préférence 0,3-2%
<chem>Li2O</chem>	0,05-2%, de préférence 0,1-1,5%
<chem>Fe2O3</chem> (fer total)	0-2%, de préférence 0-1%
<chem>P2O5</chem>	0-3%
<chem>MnO</chem> , <chem>TiO2</chem> et autre(s) impureté(s)	0-2% chacun, et de préférence au plus 3% en tout

et telle que (F + Li₂O)/(Na₂O + K₂O) soit compris entre 0,015 et 0,12 et de préférence entre 0,02 et 0,08.

2. Laine minérale selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend P₂O₅ selon le pourcentage pondéral suivant :

P₂O₅ compris entre 0,05 et 3% notamment 0,1-1,5 %

3. Laine minérale selon les revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend Al₂O₃ selon le pourcentage pondéral suivant :

Al₂O₃ compris entre 1,5 et 3% notamment 1,8-2,5%

4. Laine minérale selon des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend F et Li₂O selon la relation, en pourcentage pondéraux, suivante :

F + Li₂O compris entre 0,4 et 2%

5. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 6 et 10% de CaO.

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en c qu' il comprend entre 1 et 5% de MgO.

7. Laine minérale selon l'un des rev ndications précédentes, caract'ris'e n c qu'elle comprend de 13 à 18% de Na₂O.

8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,1 à 3% de K₂O.

9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la somme R₂O + B + F + Li₂O est comprise entre 14 et 34 %, notamment entre 17-28 % et de préférence entre 19-23 %.

10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm₂ par heure mesurée à pH 7,4.

11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un temps de demi-vie par test in vivo de biopersistance pulmonaire par inhalation inférieur ou égal à 10 jours pour des fibres de longueur supérieure à 20 µm.

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par centrifugation interne, notamment à partir de matières vitrifiables mises en fusion par un procédé de fusion majoritairement électrique.

13. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique ou substrat de culture hors-sol comprenant au moins pour partie la laine minérale selon l'une des revendications précédentes.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

FA 562893
FR 9809897

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 521 547 A (MANVILLE SERVICE CORPORATION) 19 août 1983 * revendications * -----	1,4-13	
X	EP 0 019 600 A (OY PARTEC AB) 26 novembre 1980 * revendication 1 * -----	1,3-13	
X	WO 93 07741 A (ISOVER SAINT GOBAIN) 29 avril 1993 * abrégé * -----	1-13	
A	FR 1 402 091 A (SAINT-GOBAIN) 18 octobre 1965 * revendication 1 * -----	1,2	
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)			
C03C A01G			
1		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		26 avril 1999	Reedijk, A
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire			
EPO FORM 1503 03/82 (PO4C19)			